

(9) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3336445 A1

(51) Int. Cl. 3:  
G 03 C 1/72  
G 11 B 7/24

DE 3336445 A1

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
06.10.82 JP P175495-82 12.10.82 JP P178787-82

(71) Anmelder:  
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minamiashigara,  
Kanagawa, JP

(74) Vertreter:  
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8000 München;  
Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

(72) Erfinder:

Yoshida, Katsuyuki; Wada, Minoru; Takahashi,  
Yonosuke; Hasegawa, Eiichi, Fujinomiya, Shizuoka,  
JP

(54) Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial

Es wird ein Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial vorgeschlagen. Das Material besteht aus einem Substrat mit einer darauf gebildeten Aufzeichnungsschicht, die aus einem Gemisch aus einem Metall und einer Metallverbindung besteht. Die Metallverbindung ist aus der Gruppe von (i) einem Metallborid, (ii) einem Metallsilicid, (iii) einem Metallcarbid, (iv) einem Metallnitrid und (v) einem Metalloxid aus der Gruppe von: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO, NiO, GeO<sub>2</sub> und ZnO ausgewählt. Das Aufzeichnungsmaterial kann eine Zwischenschicht und eine Schutzschicht aufweisen. Das Material hat eine ausgezeichnete Aufzeichnungsempfindlichkeit, insbesondere im Hinblick auf Laserstrahlen und liefert Bilder mit hoher Lagerungsstabilität, hoher Auflösungsstärke sowie gutem S/N-Verhältnis.

DE 3336445 A1

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GLAESER  
PATENTANWALTE  
European Patent Attorneys

3336445

MÜNCHEN  
DR. M. KOHLER  
DR. E. WIEGAND †  
(1932-1980)

HAMBURG  
DIPL-ING. J. GLAESER  
DIPL-ING. W. NIEMANN †  
(1932-1982)

TELEFON: 089-5554767  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44 398/83 - Ko/Ne

6. Oktober 1983

Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minami Ashigara-Shi, Kanagawa (Japan)

Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial

Patentansprüche

1. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial, welches auf einem Substrat abgeschieden eine Aufzeichnungsschicht trägt, die aus einem Gemisch eines Metalles mit einer Metallverbindung aus der Gruppe von (i) Metallboriden, (ii) Metallsiliciden, (iii) Metallcarbiden, (iv) Metallnitriden und (v) Metalloxiden aus der Gruppe von:

10  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  
 $\text{TiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{ZnO}$

gebildet ist.

2. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallver-  
bindung aus einem Material der Gruppe (i) Metallboriden,  
(ii) Metallsiliciden, (iii) Metallcarbiden und (iv) Metall-  
nitriden besteht.

10

3. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallver-  
bindung aus einem Metalloxid besteht.

4. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Menge der Metallverbindung in der Aufzeichnungsschicht  
im Bereich von 10 bis 40 Vol.-%, bezogen auf das Gesamt-  
volumen aus Metall und Metallverbindung, besteht.

20

5. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der  
Metallverbindung in der Aufzeichnungsschicht im Bereich  
von 10 bis 40 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen  
aus Metall und Metallverbindung, beträgt.

25

6. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der  
Metallverbindung in der Aufzeichnungsschicht im Bereich  
von 10 bis 40 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen  
aus Metall und Metallverbindung, beträgt.

30

7. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der  
Aufzeichnungsschicht im Bereich von 100 bis 1000 Å liegt.

8. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Aufzeichnungsschicht im Bereich von 200 bis 600 Å liegt.

5 9. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 , dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus In besteht.

10 10. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus In besteht.

15 11. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall aus In besteht.

12. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung aus der Gruppe von  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $CaB_6$ ,  $SrB_6$ ,  
20  $NbB_2$ ,  $MoB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $V_3Si$ ,  $FeSi_2$ ,  $B_6Si$ ,  $SiC$ ,  $VC$ ,  $ZrC$ ,  
 $B_4C$ ,  $HfC$ ,  $TiN$ ,  $TaN$  und  $Si_3N_4$  gewählt ist.

13. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung aus der Gruppe von  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $VC$ ,  $Si_3N_4$ ,  
25 und  $B_6Si$  gewählt ist.

14. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung aus der Gruppe von  $Al_2O_3$ ,  $TiO$ ,  $GeO_2$  und  $MoO_2$  gewählt ist.

15. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 1 , dadurch gekennzeichnet, daß das  
Metall aus der Gruppe von Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb,  
Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt,  
5 Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi,  
Se und Te gewählt ist.

16. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial  
bestehend aus  
10 einem Substrat mit einer darauf abgeschiedenen  
Aufzeichnungsschicht, die ein Gemisch aus einem Me-  
tall und einer Metallverbindung umfaßt , wobei die  
Aufzeichnungsschicht eine Dicke im Bereich von 100 Å  
bis 1000 Å besitzt, wobei das Metall aus der Gruppe von  
15 Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re,  
Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al,  
Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Se and Te gewählt ist und  
worin die Metallverbindung aus der Gruppe von (i)  
Metallboriden, (ii) Metallsiliciden, (iii) Metallcarbiden  
20 und (iv) Metallnitriden gewählt ist, wobei die Menge der  
Metallverbindung in der Aufzeichnungsschicht im Bereich  
von 10 bis 60 Vol.%, bezogen auf das Gesamtvolumen  
aus Metall und Verbindung, liegt.

25 17. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der  
Metallverbindung im Bereich von 10 bis 40 Vol.%, bezogen  
auf das Gesamtvolumen aus Metall und Metallverbindung,  
liegt.

30 18. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallver-  
bindungen aus der Gruppe von  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $CaB_6$ ,  $SrB_6$ ,  $NbB_2$ ,

$\text{MoB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{B}_6\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  
 $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$ , und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gewählt ist.

19. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
5 Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin  
eine zwischen dem Substrat und der Aufzeichnungsschicht  
angebrachte Zwischenschicht enthält, wobei die  
Zwischenschicht eine Dicke im Bereich von 0,05 bis  
50  $\mu\text{m}$  besitzt.
- 10 20. Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial nach  
Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin  
eine auf der Aufzeichnungsschicht angebrachte Schutz-  
schicht enthält, wobei die Schutzschicht eine Dicke im  
15 Bereich von 0,01 bis 500  $\mu\text{m}$  besitzt.

Die Erfindung betrifft ein Lichtinformationsaufzeichnungsmaterial zur Aufzeichnung von Informationen unter Anwendung eines Lichtstrahls von hoher Energiedichte.

5

Die bekannten Aufzeichnungsmaterialien zur Aufzeichnung von Informationen unter Anwendung eines Lichtstrahls von hoher Energiedichte, wie Laser, umfassen thermische Aufzeichnungsmaterialien zusätzlich zu lichtempfindlichen Materialien unter Anwendung von Silbersalzen.

15

Bei den thermischen Aufzeichnungsmaterialien hat die Aufzeichnungsschicht eine hohe optische Dichte und absorbiert einen aufgestrahlten Lichtstrahl von hoher Energiedichte, wodurch ein lokaler Temperaturanstieg verursacht wird, der eine thermische Verformung, beispielsweise Schmelzen, Abdampfen und Aggregation, bewirkt. Infolgedessen werden die bestrahlten Teile entfernt und ändern den optischen Charakter, beispielsweise durch Ausbildung einer Differenz der optischen Dichte gegenüber den unbestrahlten Teilen, wodurch die Lichtinformation aufgezeichnet wird. Derartige thermische Aufzeichnungsmaterialien sind günstig, da das Aufzeichnungsmaterial keine Behandlungen, wie Entwicklung und Fixierung benötigt. Ferner verursacht die Anwendung eines derartigen Aufzeichnungsmaterials keine Arbeit in einem Dunkelraum, da es für gewöhnliches Raumlicht nicht empfindlich ist. Weiterhin liefert das Aufzeichnungsmaterial ein Bild von hohem Kontrast und es ist möglich, Informationen zu dem Aufzeichnungsmaterial zuzufügen.

20

25

30

- Im allgemeinen werden derartige thermische Aufzeichnungsmaterialien häufig durch Umwandlung von aufzuzeichnenden Informationen in elektrische Zeitreihesignale und Abtasten oder Rastern des Aufzeichnungsmaterials mit einem Laserstrahl aufgezeichnet, dessen Intensität entsprechend den Signalen moduliert ist. Dieses Verfahren ist günstig, da die aufgezeichneten Bilder in kurzer Zeit erhalten werden.
- 10 Da die thermischen Aufzeichnungsmaterialien die vorstehend abgehandelten einzigartigen Merkmale besitzen, wurde die Anwendung der Aufzeichnungsmaterialien auf verschiedene Gebrauchswecke, wie z. B. Einsatz für lithographische Druckfilme, Faksimileaufzeichnungsmaterialien, Photomasken für integrierte Schaltungen (IC), Mikrofilme und dgl., versucht und ein Teil dieser Anwendung ist nun in praktischem Gebrauch. Auf Grund der verschiedenen Gebrauchswecke und Anwendungen wurden derartige Aufzeichnungsmaterialien aktiv entwickelt und von zahlreichen technischen Stellen untersucht und verschiedene Materialien, wie Metalle, Kunststoffe, Farbstoffe, wurden als Materialien für die Aufzeichnungsschichten vorgeschlagen. Diese Materialien sind praktisch beispielsweise in M.L. Levene und Mitarbeiter, Electron Ion and Laser Beam Technology, Aufzeichnungen des 11. Symposiums (1969), Electronics, Seite 50 (18. März 1968), D. Maydan, The Bell System Technical Journal, Band 50, Seite 1761 (1971), C.O. Carlson, Science, Band 154, Seite 1550 (1966), in den US-PS 4 188 214, 4 291 119, 4 216 501, 4 233 626 und 4 188 214 und der GB-PS 2 026 346 beschrieben.

Zu diesen bekannten Verfahren ist festzustellen, daß

zahlreiche Bemühungen unternommen wurden, um die Aufzeichnungsempfindlichkeit der Aufzeichnungsmaterialien zu verbessern. Die Bemühungen hinsichtlich der Verbesserung der Empfindlichkeit von Aufzeichnungsmaterialien 5 bei Anwendung von dünnen Metallschichten sind nachfolgend zusammengefaßt.

Aufzeichnungsmaterialien unter Anwendung einer dünnen Schicht eines Metalles, wie Bi, Sn, In, Al, Cr und 10 dgl., besitzen ausgezeichnete Eigenschaften, wie hohe Auflösungsstärke und hohen Kontrast. Zahlreiche dieser Aufzeichnungsmaterialien haben jedoch eine Lichtreflektanz für Laserlicht von höher als 50 %, so daß die Energie des Laserlichts nicht wirksam durch diese Aufzeichnungsmaterialien ausgenutzt werden kann. Deshalb 15 ist die zur Aufzeichnung erforderliche Lichtenergie groß und eine Laserlichtquelle von hoher Ausgangsleistung ist zur Aufzeichnung einer Hochgeschwindigkeitsrasterung erforderlich, wodurch die Aufzeichnungsvorrichtungen 20 größer und kostspieliger werden.

Es wurden infolgedessen verschiedene Aufzeichnungsmaterialien mit hoher Aufzeichnungsempfindlichkeit untersucht. Beispielsweise ist in der US-PS 3 560 994 eine 25 aus Se-, Bi- und Ge-Schichten aufgebaute Aufzeichnungsschicht beschrieben. In diesem Fall verringert die Schicht aus Ge die Lichtreflektanz der Schicht aus Bi für aufgestrahltes Licht und die Schicht aus Se ist eine leicht verdampfende Schicht und beschleunigt die 30 thermische Verformung der Bi-Schicht, welche die Hauptaufzeichnungsschicht darstellt, so daß die erhaltene Aufzeichnungsschicht eine Lichtinformation mit weniger Energie aufzeichnen kann, als wenn eine Schicht aus Bi allein verwendet wird. Ferner ist eine Schicht zur 35 Verringerung oder Verhinderung der Lichtreflexion in

den US-PS 4 335 198 und 3 665 483 beschrieben. Auch eine Schicht zur Verringerung der thermischen Leitfähigkeit, die zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Träger angebracht ist, ist in der japanischen  
5 Patentanmeldung 12 637/'75 und der US-PS 3 911 444 beschrieben. Ferner ist eine aus bestimmten Arten von Metallsulfiden, Metallfluoriden oder Metalloxiden und einem Metall als Gemisch hiervon oder als Doppelschicht hiervon aufgebaute Aufzeichnungsschicht in  
10 der US-PS 4 188 214 beschrieben. Ferner ist eine aus einem Gemisch eines anorganischen Materials und eines organischen Materials aufgebaute Aufzeichnungsschicht gleichfalls in der japanischen Patentanmeldung 5742/'79 beschrieben.

15

Wie vorstehend zusammengefaßt, wurden verschiedene Bemühungen hinsichtlich einer hohen Empfindlichkeit allein unternommen und einige derartige Aufzeichnungsmaterialien wurden bis zur Stufe der praktischen Brauchbarkeit verbessert. Die Systeme, bei denen diese Aufzeichnungsmaterialien angewandt werden und die hierauf bezüglichen Verfahren wurden auch hinsichtlich nicht nur der für neue Anwendungsgebiete verwendeten Aufzeichnungsmaterialien, sondern auch für die zu den  
20 vorstehenden üblichen Zwecken verwendeten Aufzeichnungsmaterialien verbessert. Bessere Eigenschaften sind jedoch fortgesetzt sowohl für die neuen als auch für die alten Anwendungen erforderlich. Insbesondere, falls ein thermisches Aufzeichnungsmaterial für neue Anwendungen, z. B.  
25 für optische Discmemories<sup>\*)</sup> verwendet wird, ist das Erfordernis für bessere Eigenschaften sehr stark und es ist praktisch schwierig, diese Erfordernisse unter Anwendung der vorstehend abgehandelten üblichen Aufzeichnungsmaterialien zu erfüllen.

\*) Scheibenspeicher

Die Haupteigenschaften der für optische Disc-memories erforderlichen Aufzeichnungsmaterialien sind folgende:

- 5        (1) Das Aufzeichnungsmaterial hat eine hohe Empfindlichkeit, die ein Hochgeschwindigkeitsschreiben der Daten erlaubt,
- 10      (2) die Reflexionsablesung oder -information wird zur Vereinfachung des optischen Systems bevorzugt, so daß die Aufzeichnungsschicht eine hohe Lichtreflektanz zur Erzielung des vorstehenden Erfordernisses besitzen muß,
- 15      (3) das Aufzeichnungsmaterial muß eine chemische Stabilität besitzen, die zur stabilen Beibehaltung der aufgezeichneten Information während eines langen Zeitraumes fähig ist, nämlich Archiveigenschaften von mindestens 10 Jahren,
- 20      (4) das Aufzeichnungsmaterial muß eine hohe Auflösungsstärke besitzen, die die Herstellung einer Aufzeichnung von hoher Dichte erlaubt,
- 25      (5) das Aufzeichnungsmaterial ergibt aufgezeichnete Bits von guter Form zur Erhöhung des S/N-Verhältnisses beim Lesen und für diesen Zweck ist die fehlende Einheitlichkeit der Körnung der Aufzeichnungsschicht und dgl. ungünstig,
- 30      (6) das Aufzeichnungsmaterial muß eine ausgezeichnete Herstellungseignung besitzen, wozu beispielsweise die Aufdampfungsgeschwindigkeit während der Dampfabscheidung stabil ist und auch Zersetzung und dgl. während der Dampfabscheidung nicht erfolgt und
- (7) die für das Aufzeichnungsmaterial verwendeten Materialien müssen nicht toxisch sein.

Es sind auch noch zahlreiche weitere Eigenschaften für derartige Aufzeichnungsmaterialien zusätzlich zu den vorstehenden Eigenschaften erforderlich, die vorstehend nicht aufgeführt sind. Von den vorstehenden

- 5 Eigenschaften steht die Eigenschaft (1), d. h. die hohe Empfindlichkeit, ganz allgemein im Gegensatz zu der Eigenschaft (2), der hohen Reflektanz. Auch ist es allgemein schwierig, die Eigenschaften, wie Aufbewahrbarkeit, Nicht-Toxizität und dgl. bei Anwendung von Materialien mit einer relativ hohen Empfindlichkeit, beispielsweise einer dünnen Te-Schicht, zu erfüllen. Auch ist für eine hohe Empfindlichkeit ein niederschmelzendes Metall, wie In, Sn und dgl., als bevorzugt zu betrachten, jedoch ist im Fall einer Ein-Komponenten-  
10 Dünnschicht aus einem derartigen Metall die Dünnschicht anfällig für inselartige Strukturen, so daß es schwierig ist, die Eigenschaft (5) mit einem derartigen Material zu erfüllen.  
15

- 20 Wie vorstehend angegeben, müssen die für optische Discmemories verwendeten Materialien die bei weitem bestmöglichen Eigenschaften besitzen und tatsächlich sind bis jetzt Materialien, die gleichzeitig solche Eigenschaften, wie hohe Empfindlichkeit, lange Aufbewahrbarkeit und Nicht-Toxizität erfüllen, bis jetzt nicht bekannt.  
25

- Thermische Aufzeichnungsmaterialien mit einer aus einem Metall und einem nicht-metallischen Material  
30 (Metallsulfide, Metallfluoride oder Metalloxide) durch gleichzeitige Dampfabscheidung der Materialien, wie in der US-PS 4 188 214 beschrieben, aufgebauten Schicht

besitzen beträchtlich verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der vorstehenden Eigenschaften (1) bis (7). Jedoch zeigen Metallsulfide eine Neigung zur Hydrolyse und Metallfluoride sind chemisch unstabil. Infolgedessen leiden beide am Problem einer unzureichenden Stabilität während ihres verlängerten Gebrauches. Bei Untersuchung einer aus einem Metall und Metalloxiden, wie GeO, PbO und SiO aufgebauten Aufzeichnungsschicht wird festgestellt, daß immer noch deren optische Dichte und Empfindlichkeit im Verlauf der Zeit stark geschädigt oder verschlechtert werden. Derartige Aufzeichnungsschichten sind bis jetzt nicht geeignet, völlig zufriedenstellende Eigenschaften zu zeigen. Zur vollen Zufriedenstellung der Anforderungen von sowohl hoher Empfindlichkeit als auch Lagerungsstabilität geeignete Materialien müssen noch gefunden werden. Die japanische Patentanmeldung 124134/81 beschreibt ein optisches Aufzeichnungsmaterial zur Anwendung bei optischen Discmemories, welches durch gleichzeitige Abscheidung von In und SiO<sub>2</sub> mit hoher chemischer Stabilität auf einem Substrat erhalten wurde, so daß das SiO<sub>2</sub> in einer Menge von 40 bis 60 Vol.% des erhaltenen abgeschiedenen Gemisches abgeschieden ist. Dieses Aufzeichnungsmaterial hat jedoch noch den Nachteil, daß die für die Aufzeichnung einzusetzende Energie des Laserstrahls nicht ausreichend niedrig ist und die Geschwindigkeit der Aufzeichnung nicht ausreichend hoch ist.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung eines Aufzeichnungsmaterials zur Anwendung in optischen Discmemories mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich Aufzeichnungsempfindlichkeit, insbesondere für Laserstrahlen, Lagerungsstabilität, Auflösungsstärke

und S/N-Verhältnis bei der Datenablesung neben den anderen verschiedenen für optische Scheiben erwarteten Eigenschaften, welches zu niedrigen Kosten zur Verfügung steht.

5

Infolge ausgedehnter Untersuchungen von Aufzeichnungsmaterialien mit ausgezeichneter Empfindlichkeit, Lagerungsstabilität und Auflösungsstärke wurde nun gefunden, daß Metallboride, Metallsilicide, Metallcarbide, 10 Metallnitride und spezifische Metalloxide vorteilhafte Eigenschaften zeigen, wenn sie mit einem Metall als Zumschung für die Aufzeichnungsschicht verwendet werden. Hierauf beruht die vorliegende Erfindung.

15

Die Erfindung betrifft Lichtinformationsaufzeichnungsmaterialien, welche auf einem Substrat eine Aufzeichnungsschicht abgeschieden besitzen, welche aus einem Gemisch eines Metalles mit mindestens einer Metallverbindung aus der Gruppe von (i) Metallboriden, (ii) Metallsiliciden, (iii) Metallcarbiden, (iv) Metallnitriden und 20 (v) den nachfolgend aufgeführten Metalloxiden

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ .  
 $\text{TiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{ZnO}$

25 gebildet ist.

In den Zeichnungen stellen die Fig. 1 bis 4 graphische Darstellungen dar, die die Beziehung zwischen dem Schwellenwert für die Aufzeichnung und der prozentuellen Zusammensetzung für Schichten aus Gemischen von In mit 30  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen. Die Fig. 5 und 6 sind graphische Darstellungen, die die Abnahme der optischen

Dichte der Aufzeichnungsmaterialien im Verlauf der Zeit zeigen.

5 Im Rahmen der Beschreibung der Erfindung im einzelnen können sämtliche Substrate, welche allgemein in thermischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, für die Lichtinformationsaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung eingesetzt werden. Beispiele für Substrate umfassen Kunststoffe, wie Polymethylmethacrylat und 10 Copolymeren hiervon, Polycarbonat und Polyäthylenphthalat, Glas und Platten oder Folien aus verschiedenen Metallen.

15 Beispiele für Metalle, die in der Aufzeichnungsschicht gemäß der Erfindung verwendbar sind, umfassen Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Se und Te. Diese Metalle können einzeln, in Kombination oder in Form von Legierungen 20 verwendet werden. Hiervon werden Mg, Zn, Al, In und Bi auf Grund ihrer niedrigeren Schmelzpunkte bevorzugt verwendet. Um das Erfordernis gemäß (3) zu erfüllen, ist unter den anderen Erfordernissen für die vorstehend abgehandelten optischen Disc-Memories das Metall günstigerweise nur minimal in Wasser löslich und nur minimal 25 oxidierbar. Um das Erfordernis gemäß (1) zu erfüllen, ist das Metall günstigerweise so, daß es einen Film von einer so kleinen Dicke wie möglich bildet, um eine große Kapazität für die Absorption von Licht zu haben, und so, daß es leicht durch die Absorption von Laserstrahlen 30 geschmolzen wird. Auf Grund dieser Gesichtspunkte wird In, welches einen niedrigen Schmelzpunkt (157 °C) besitzt und minimal oxidierbar ist, am stärksten bevorzugt verwendet.

Beispiele für mit den vorstehenden Metallen zu verwendende Metallverbindungen umfassen Metallboride, Metallsilicide, Metallcarbide, Metallnitride und Metalloxide aus der Gruppe von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,

5  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{ZnO}$ .

Insbesondere gehören Metallboride, Metallsilicide, Metallcarbide und Metallnitride zu der Kategorie von

10 Metallverbindungen, welche auf Grund ihrer hohen Schmelzpunkte, beispielsweise  $\text{TiB}_2$ : 2600 °C, VC: 2800 °C und dgl., bisher als ungünstig hinsichtlich der Empfindlichkeit betrachtet wurden. Es ist völlig überraschend, daß diese Metallverbindungen sich vorteilhaft mit einem

15 Metall bei der Herstellung von Lichtinformationsaufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung verwenden lassen.

Unter den vorstehend aufgeführten Metallboriden,

20 Metallsiliciden, Metallcarbiden und Metallnitriden werden  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{B}_6\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ , VC,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bevorzugt im Rahmen der Erfindung verwendet, da sie hinsichtlich der Verarbeitungsfähigkeit während

25 der Vakuumabscheidung, der Aufzeichnungsempfindlichkeit und der Lagerungsstabilität vorteilhaft sind.

$\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ , VC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{B}_6\text{Si}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{MoB}_2$  und  $\text{TaB}_2$  werden stärker bevorzugt verwendet und  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ , VC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{B}_6\text{Si}$

30 werden am stärksten bevorzugt. Obwohl der Grund für die hohe Empfindlichkeit und Lagerungsstabilität dieser Metallverbindungen bis jetzt nicht geklärt ist, dürfte als Grund für die hohe Empfindlichkeit angenommen wer-

den, daß diese Metallverbindungen, wenn sie in Form von Dünnfilmen hergestellt werden, nicht transparent sind und zur Absorption von Licht unter Einschluß von sichtbarem Licht fähig sind und deshalb eine hohe 5 Wirksamkeit bei der Absorption von Laserstrahlen zeigen und daß weiterhin ihre thermische Leitfähigkeit niedrig ist und infolgedessen die Wärmeenergie innerhalb des Dünnfilmes wirksam verbraucht wird. Die hohe Lagerungsstabilität kann erklärt werden, wenn man 10 berücksichtigt, daß die Metallverbindungen kaum durch Wasser oder Sauerstoff beeinflußt werden, was die Hauptursache für Oxidation bilden dürfte.

Von sämtlichen vorstehend aufgeführten Metalloxiden 15 werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{MoO}_2$  bevorzugt verwendet.

Die Menge der Metallverbindung in der Aufzeichnungsschicht liegt allgemein innerhalb des Bereiches von 10 bis 60 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolume aus Metallverbindung und Metall. Die Aufzeichnungsempfindlichkeit wird innerhalb dieses Bereiches verbessert. Wie sich aus den nachfolgenden Beispielen ergibt, wird die Empfindlichkeit markant verbessert, wenn die Menge innerhalb des Bereiches von 10 bis 40 Vol.-% liegt. Falls 20 sie weniger als 10 % ist, neigt die Grenzfläche zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat zum Opakwerden, wodurch das S/N-Verhältnis während der Wiedergabe erniedrigt wird.

30 Obwohl die Dicke der Aufzeichnungsschicht in Abhängigkeit von den verwendeten Materialien der Schicht variiert, liegt sie allgemein innerhalb des Bereiches von 100 Å bis 1000 Å. Falls die Dicke unterhalb 100 Å liegt, nimmt die prozentuelle Absorption des Lichtes ab und

die Empfindlichkeit nimmt ebenfalls ab. Falls sie mehr als 1000 Å beträgt, werden Empfindlichkeit und Auflösungsstärke erniedrigt. Falls ein Metalloxid als Metallverbindung verwendet wird, beträgt die Dicke der Aufzeichnungsschicht vorzugsweise 200 Å bis 600 Å vom Gesichtspunkt der prozentuellen Absorption des Lichtes, der Empfindlichkeit und der Auflösungsstärke.

Ein Verfahren zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht in den Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung kann die Vorbereitung eines Vakuumgefäßes, der darin erfolgenden Einverleibung von zwei Verdampfungsquellen, nämlich einer Widerstandsheizvorrichtung für das Metall und einer Elektronenkanone für die Metallverbindung und bei der Anwendung dieses Vakuumgefäßes die gleichzeitige Ausführung der Dampfabscheidung des Metalls und der Metallverbindung auf einem gegebenen Substrat umfassen. Das Mischverhältnis dieser beiden Materialien kann beeinflußt werden, wenn die Verdampfungsquellen jeweils mit einem Filmdicken-Monitor vom Quarzoszillationstyp ausgerüstet werden und mittels der Monitoren die Geschwindigkeit der Aufdampfung der beiden Materialien gesteuert wird. Sämtlichen anderen bekannten Filmausbildungsverfahren, wie das Sprühverfahren und das Ionenplattierverfahren können gleichfalls angewandt werden.

Um die Empfindlichkeit der Aufzeichnungsschicht gemäß der Erfindung weiterhin zu verbessern und die Haftung zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Träger zu verbessern, kann eine geeignete Zwischenschicht zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Träger durch Aufziehen, Dampfabscheidung und dgl., ausgebildet werden. Beispiele

von für diese Zwischenschicht bevorzugt verwendeten Materialien umfassen halogenierte Polyolefine, halogeniertes Polyhydroxystyrol, chlorierten Kautschuk, Nitrocellulose und dgl., sowie nicht-metallische anorganische Materialien, wie SiO und SiO<sub>2</sub>. Die geeignete Dicke der Zwischenschicht beträgt 0,05 bis 50 µm und vorzugsweise 0,2 bis 30 µm.

Bei den Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung kann eine aus einem anorganischen oder organischen Material bestehende Schutzschicht auf der vorstehenden, auf einem Träger ausgebildeten Aufzeichnungsschicht ausgebildet werden. Die Ausbildung einer Schutzschicht auf der Aufzeichnungsschicht ist für die Verbesserung der Dauerhaftigkeit des Aufzeichnungsmaterials, die mechanische Festigkeit des Aufzeichnungsmaterials, die Lagerlebensdauer des Aufzeichnungsmaterials und dgl. wirksam. Die Ausbildung dieser Schutzschicht stellt selbstverständlich eine der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Wie vorstehend angegeben, kann als Schutzschicht ein anorganisches Material oder ein organisches Material verwendet werden. Das Material muß eine gute Durchlässigkeit hinsichtlich des für die Aufzeichnung und Ablesung verwendeten Lichtstrahls von hoher Energie besitzen, muß eine hohe mechanische Festigkeit haben, muß eine geringere Reaktionsfähigkeit mit der Aufzeichnungsschicht besitzen, muß gute Überzugseigenschaften haben und leicht eine Schutzschicht bilden.

Bevorzugte Beispiele für zur Herstellung der Schutzschicht gemäß der Erfindung verwendete anorganische Ma-

terialien sind transparente anorganische Materialien, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{CuF}_2$ . Die Schutzschicht aus dem anorganischen Material kann durch Vakuumabscheidung, Aufsprühen, Ionenplat-

5 tierung und dgl. ausgebildet werden.

Es wird auch bevorzugt, organische Materialien für die Schutzschicht zu verwenden. Beispiele für brauchbare organische Materialien zur Anwendung für diese

10 Schutzschicht umfassen verschiedene Harze oder Polymere, wie Styrolharze, z. B. Polystyrol, Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Harze und dgl., Vinylharze, z. B. Polyvinyl-acetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylformal und dgl., Harze der Methacrylsäureesterreihe, bei-

15 spielsweise Isobutylpolymethacrylat, Methylpolymethacrylat, und dgl., Harze der Amidreihe, beispielsweise Polydiacetonacrylamid, Polyacrylamid und dgl., Harze der Cellulosereihe, beispielsweise Äthylcellulose, Celluloseacetatlactat, Cellulosenitrat, Diacetylcellulose,

20 und dgl., halogenierte Polyolefine, z. B. Polyvinylchlorid, chloriertes Polyäthylen und dgl., Phenolharze, lösliche Polyester, lösliche Nylons oder Polyamide, Gelatine und dgl. und Copolymeren hieraus. Diese Harze werden in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und können als derartige

25 Lösung nach bekannten Überzugsverfahren aufgezogen werden.

Verschiedene Arten von Lösungsmitteln können für die vorstehenden Zwecke verwendet werden. Beispiele für Lösungsmittel umfassen Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Methylcellosolve, Äthylcellosolve, Butylcellosolve, Methylcellosolveacetat, Äthylcellosolveacetat, Butylcellosolveacetat, Hexan, Cyclohexan, Äthylchlorid, Methylenchlorid, Benzol, Chlorbenzol, Methanol, Äthanol,

Butanol, Petroläther, Dimethylformamid und Verdünnungsmittel. Das Lösungsmittel wird selektiv entsprechend dem für die Schutzschicht verwendeten Harz eingesetzt.

- 5        Die vorstehend aufgeführten Harze können Pigmente, Mattierungsmittel, Plastifizierer, Gleitmittel und dgl. entsprechend dem Zweck der Schutzschicht enthalten und insbesondere ist der Zusatz von 0,1 bis 1,0 Gew.% einer  
10      höheren Fettsäure mit nicht weniger als 11 Kohlenstoffatomen oder eines Säureamids hiervon wirksam zur Verbesserung der Oberflächenfestigkeit des Aufzeichnungsmaterials. Die höhere Fettsäure oder das höhere Säureamid können auch auf die Schutzschicht zu einer Dicke von  
15      0,001 bis 1 µm in gewöhnlicher Weise aufgezogen werden.

Die optimale Dicke der erfindungsgemäß eingesetzten Schutzschicht wird entsprechend der Schichtfestigkeit, der Lagerlebensdauer, der Aufzeichnungsempfindlichkeit  
20      und dgl. gewählt, wie sie für das Aufzeichnungsmaterial erforderlich sind. Es ist jedoch besonders bevorzugt, wenn die Schicht eine Dicke von 0,01 bis 500 µm besitzt.

Eine weitere Ausbildungsform der Schutzschicht umfaßt die Ausbildung der Schicht in der Weise, daß ein Luftspalt zwischen der Aufzeichnungsschicht und der Schutzschicht gebildet wird, wie in der US-PS 4 074 282 beschrieben. Bei dieser Ausbildungsform werden zwei Träger, die jeweils die Aufzeichnungsschicht besitzen,  
25      mit einem Klebmaterial dazwischen und mit den Aufzeichnungsschichten in Flächen-Flächen-Beziehung fixiert. Gemäß dieser Ausführungsform ist eine beidseitige Aufzeichnung möglich. Diese Ausführungsform stellt eine  
30      der optimalen Ausführungsformen der Erfindung dar, wenn

es notwendig ist, einen großen Informationsbetrag auf eine optische Memoryscheibe aufzuzeichnen.

Das günstigste Verfahren der Laseraufzeichnung und  
5 der Laserablesung der Daten für den Zweck gemäß der Erfindung umfaßt, daß sowohl bei der Aufzeichnung als auch bei der Ablesung der Daten dies dadurch bewirkt wird, daß der auffallende Laserstrahl die Aufzeichnungsschicht von der Substratseite her erreicht. Nach diesem  
10 Verfahren wird ein gutes S/N-Verhältnis erhalten, da die Grenzfläche zwischen dem Substrat und der im Vakuum abgeschiedenen Schicht keine Körnung zeigt, während die Oberfläche der Aufzeichnungsschicht mehr oder weniger eine Körnung besitzt.

15                         Wie vorstehend beschrieben, ist das Aufzeichnungsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung für optische Disc-Memories äußerst geeignet. Jedoch ist die Erfindung nicht auf diese Anwendung beschränkt und das Material kann als  
20 Ersatz für lithographische Druckfilme, als Faksimileaufzeichnungsmaterial, IC-Photomasken, Mikrofilme und dgl. verwendet werden.

25                         Die Erfindung wird nachfolgend spezifisch anhand der Arbeitsbeispiele beschrieben, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt ist.

#### Beispiel 1

30                         Auf einem Polyäthylenterephthalatsubstrat von 100 µm Dicke wurden gleichzeitig In (Reinheit 99,99 %) und die verschiedenen in Tabelle I aufgeführten Metallverbindungen unter einem Vakuum von  $5 \times 10^{-5}$  Torr unter

Anwendung einer Widerstandsheizvorrichtung für In und eines Elektronenstrahls für die Metallverbindung dampf-abgeschieden. Die Dicke der Aufzeichnungsschicht betrug 400 Å und die Menge der Metallverbindung betrug 25 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen aus Metallverbindung und Metall. Das Mischverhältnis der beiden Materialien wurde gesteuert, indem ein Filmdickenmonitor vom Quarzoszillationstyp angebracht wurde und die jeweilige Dampfab-scheidungsgeschwindigkeit durch den Monitor gesteuert wurde. In dieser Weise wurden die Aufzeichnungsmaterialien hergestellt.

Zu Vergleichszwecken wurden Aufzeichnungsmaterialien, welche als Aufzeichnungsschicht eine Mischschicht aus Sn und SnS, eine Mischschicht aus In und GeO und eine Mischschicht aus In und SiO hatten, wie in der japanischen Patentanmeldung 20821/77 und der US-PS 4 188 214 angegeben, nach dem vorstehend abgehandelten Verfahren hergestellt. Ferner wurde ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Mischschicht aus In und SiO<sub>2</sub> (mit einer gesamten Schichtdicke von 1000 Å und dem Gehalt von 40 bis 60 Vol.-% SiO<sub>2</sub>), wie in der japanischen Patentanmeldung 124134/81 angegeben, hergestellt.

Die in dieser Weise hergestellten Aufzeichnungsmaterialien wurden der Aufzeichnung unter Anwendung eines Ar-Laserstrahls von 1 bis 2 µm Durchmesser der statisch für 100 n.sec projiziert wurde, zur Messung des Schwellenwertes für die Aufzeichnung (Laserstärke) unterworfen. In diesem Fall wurden die Schwellenwerte für die Aufzeichnung mittels eines optischen Mikroskops bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.

Getrennt wurden die Aufzeichnungsmaterialien mit der Mischschicht, welche Metallocide oder SnS als Metallverbindung enthielten, 30 Tage stehengelassen und die Schwellenwerte für die Aufzeichnung wurden gleichfalls in der gleichen Weise wie vorstehend gemessen.  
 5 Die Ergebnisse sind in Klammern in Tabelle I enthalten.

Tabelle I

|                 | Metallverbindung   | Schwellenwert für die<br>Aufzeichnung (mW) |
|-----------------|--------------------|--|
| <b>Boride</b>   |                    |  |
|                 | <chem>CaB6</chem>  | 30   |
|                 | <chem>TiB2</chem>  | 30   |
| 15              | <chem>ZrB2</chem>  | 30   |
|                 | <chem>SrB6</chem>  | 40   |
|                 | <chem>NbB2</chem>  | 30   |
|                 | <chem>MoB2</chem>  | 30   |
|                 | <chem>TaB2</chem>  | 50   |
| <b>Carbide</b>  |                    |  |
|                 | <chem>SiC</chem>   | 30   |
|                 | <chem>B4C</chem>   | 55   |
|                 | <chem>VC</chem>    | 30   |
|                 | <chem>ZrC</chem>   | 40   |
| 25              | <chem>HfC</chem>   | 50   |
| <b>Nitride</b>  |                    |  |
|                 | <chem>TaN</chem>   | 55   |
|                 | <chem>Si3N4</chem> | 35   |
| <b>Silicide</b> |                    |  |
| 30              | <chem>V3Si</chem>  | 50   |
|                 | <chem>FeSi2</chem> | 30   |
|                 | <chem>B6Si</chem>  | 30   |

Tabelle I (Fortsetzung)

|    | <b>Metallverbindung</b>  | <b>Schwellenwert für die Aufzeichnung (mW)</b> |         |
|----|--|--|---------|
| 5  | Oxide  |  |         |
|    | <chem>Sm2O3</chem>   | 50   | (60) *1 |
|    | <chem>Eu2O3</chem>   | 40   | (40)    |
|    | <chem>Al2O3</chem>   | 30   | (40)    |
|    | <chem>Ga2O3</chem>   | 30   | (50)    |
| 10 | <chem>Y2O3</chem>  | 30   | (30)    |
|    | <chem>V2O3</chem>  | 30   | (50)    |
|    | <chem>VO2</chem>   | 30   | (40)    |
|    | <chem>TiO</chem>   | 30   | (40)    |
|    | <chem>Nb2O5</chem>   | 40   | (40)    |
| 15 | <chem>HfO2</chem>  | 40   | (40)    |
|    | <chem>MoO2</chem>  | 30   | (30)    |
|    | <chem>WO2</chem>   | 45   | (50)    |
|    | <chem>La2O3</chem>   | 45   | (60)    |
|    | <chem>Yb2O3</chem>   | 30   | (50)    |
| 20 | <chem>CeO2</chem>  | 40   | (50)    |
|    | <chem>MnO</chem>   | 40   | (40)    |
|    | <chem>NiO</chem>   | 50   | (50)    |
|    | <chem>GeO2</chem>  | 30   | (40)    |
|    | <chem>ZnO</chem>   | 30   | (60)    |
| 25 | <chem>Nd2O3</chem>   | 40   | (50)    |
|    | <hr/>  | <hr/>  | <hr/>   |
|    | <chem>SnS</chem> (mit Sn als Metall)                                     | 60   | (75)    |
|    | <chem>GeO</chem>   | 30   | (65)    |
|    | <chem>SiO</chem>   | 50   | (100)   |
|    | <chem>SiO2</chem>  | 75   | - *2    |
| 30 | *1: Schwellenwert für die Aufzeichnung nach einer Lagerung von 30 Tagen. |  |         |
|    | *2: Nicht gemessen.  |  |         |

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Aufzeichnungsmaterialien bei Anwendung von Mischschichten aus In und den Metallverbindungen gemäß der Erfindung höhere Werte der Empfindlichkeit zeigten als diejenigen bei Anwendung von Mischschichten aus Sn und SnS, wie in der japanischen Patentanmeldung 20821/77 angegeben, und daß die höchste Empfindlichkeit zweimal so hoch als die Empfindlichkeit des Vergleichsaufzeichnungsmaterials war. Ferner zeigten die Aufzeichnungsmaterialien mit der Mischschicht aus In und dem Metalloxid gemäß der Erfindung einen Anfangsschwellenwert von 30 bis 55 mW, der mehr oder weniger gleich denjenigen von Aufzeichnungsmaterialien mit Mischschichten aus In und GeO oder Mischschichten aus In und SiO war, zeigten jedoch einen sehr geringen Abfall des Schwellenwertes nach der Lagerung von 30 Tagen und einen sehr geringen Abfall der Empfindlichkeit. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, versagte das Aufzeichnungsmaterial mit der Mischschicht aus In und SiO<sub>2</sub>, wie in der japanischen Patentanmeldung 124134/81 angegeben, bei der Annahme einer ausreichenden Empfindlichkeit.

#### Beispiel 2

Aufzeichnungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Dicke der Aufzeichnungsschicht auf 400 Å fixiert wurde und das Mischverhältnis von In und TiB<sub>2</sub> geändert wurde. Die Schwellenwerte für die Aufzeichnung wurden nach dem gleichen Verfahren gemessen und die Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt. Es zeigt sich, daß diejenigen Materialien, welche 10 bis 40 Vol.% TiB<sub>2</sub> enthielten, eine höhere Aufzeichnungsempfindlichkeit besassen.

Beispiel 3

Aufzeichnungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch VC als Metallverbindung verwendet wurde. Es zeigte sich, daß diejenigen Materialien, welche 10 bis 40 Vol.% VC enthielten, eine höhere Aufzeichnungsempfindlichkeit zeigten (Fig. 2).

10           Beispiel 4

Aufzeichnungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als Metallverbindung verwendet wurde. Es zeigte sich, daß diejenigen Materialien, welche 10 bis 40 Vol.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enthielten, höhere Aufzeichnungsempfindlichkeiten besaßen (Fig. 3).

20           Beispiel 5

Aufzeichnungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch  $\text{B}_6\text{Si}$  als Metallverbindung verwendet wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie in Beispiel 2 erhalten.

25           Beispiel 6

Aufzeichnungsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, wobei jedoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Metallverbindung verwendet wurde. Es wurde gefunden, daß diejenigen Materialien, welche 10 bis 40 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielten, eine höhere Aufzeichnungsempfindlichkeit besaßen (Fig. 4).

Beispiel 7

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch Aufzeichnungsmaterialien mit Mischschichten aus In mit  $TiB_2$ , VC,  $Si_3N_4$  oder  $B_6Si$  (mit einer gesamten Schichtdicke von 400 Å und dem Gehalt von 25 Vol.%  $TiB_2$ , VC,  $Si_3N_4$  bzw.  $B_6Si$ ) hergestellt wurden. Getrennt wurde ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Mischschicht aus Sn und SnS, wie in Beispiel 1 verwendet, hergestellt. Sämtliche Aufzeichnungsmaterialien wurden bei 60 °C und 90 % relativer Feuchtigkeit stehengelassen und die Änderungen der optischen Dichte im Verlauf der Zeit wurden gemessen (Fig. 5). Es zeigt sich aus Fig. 5, daß die Aufzeichnungsmaterialien mit den Mischschichten aus In mit  $TiB_2$ , VC,  $Si_3N_4$  oder  $B_6Si$  gegenüber dem Aufzeichnungsmaterial mit der Mischschicht aus Sn und SnS hinsichtlich Schädigung der optischen Dichte auf Grund von Lagerung überlegen sind.

20

Beispiel 8

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei Aufzeichnungsmaterialien mit Mischschichten aus In mit  $Al_2O_3$  oder  $GeO_2$  (mit einer gesamten Schichtdicke von 400 Å und dem Gehalt von 25 Vol.%  $Al_2O_3$  oder  $GeO_2$ ) hergestellt wurden. Getrennt wurde ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Mischschicht aus Sn und SnS und ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Mischschicht aus In und GeO in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Die Materialien wurden bei 60 °C und 90 % relativer Feuchtigkeit stehengelassen und die Änderungen der optischen Dichte im Verlauf der Zeit wurden gemessen (Fig. 6). Es zeigt sich aus Fig. 6, daß die Aufzeichnungsmaterialien mit den Mischschichten aus In mit  $Al_2O_3$

oder  $\text{GeO}_2$  gegenüber den Aufzeichnungsmaterialien mit der Mischschicht aus Sn und SnS oder der Mischschicht aus In und GeO hinsichtlich der Schädigung der optischen Dichte auf Grund von Lagerung überlegen sind.

5

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist.

Leerseite

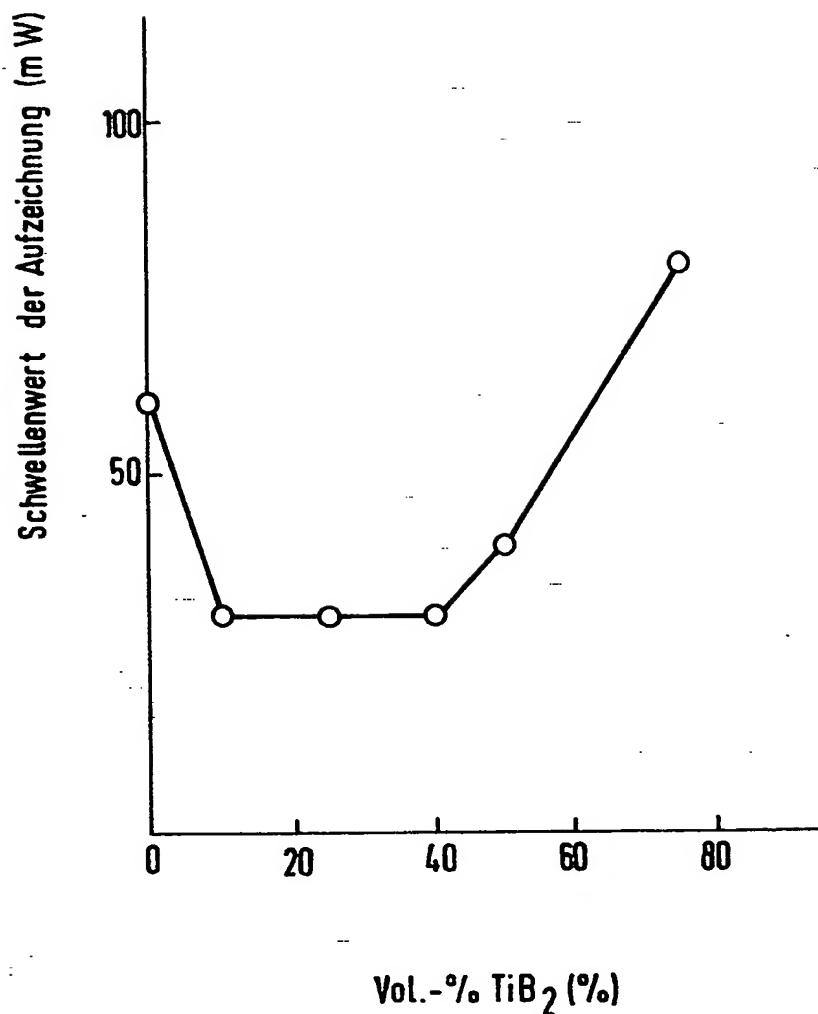
3336445

Nachgez. dkt

-35-

Nummer: 33 36 445  
Int. Cl. 3: G 03 C 1/72  
Anmeldetag: 6. Oktober 1983  
Offenlegungstag: 12. April 1984

Fig.1

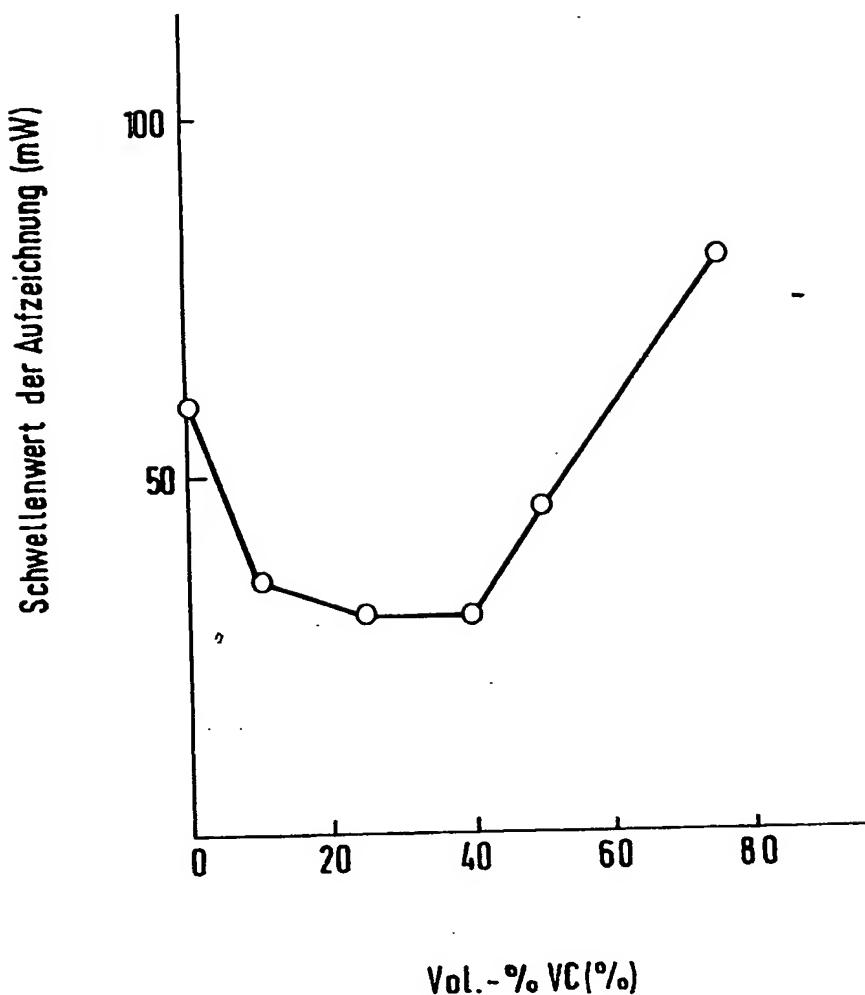


33.50465

[NACHTRAG: 65%]

- 30 -

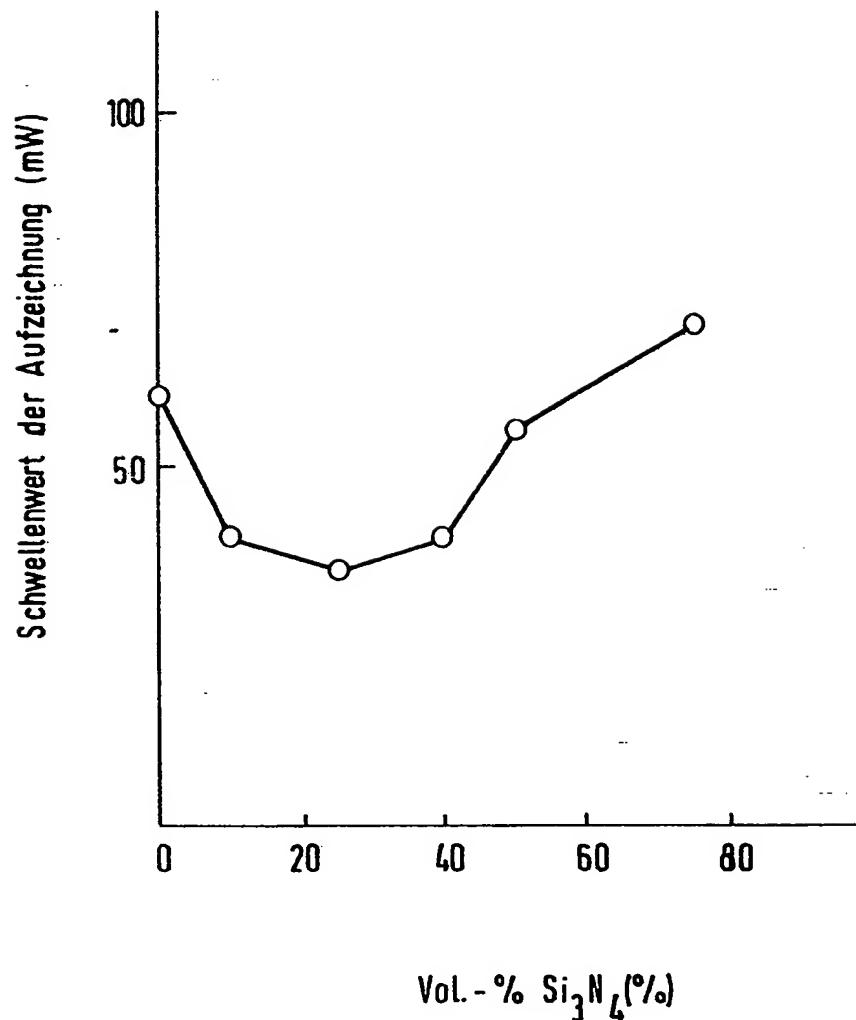
Fig.2



3336445

-3A-

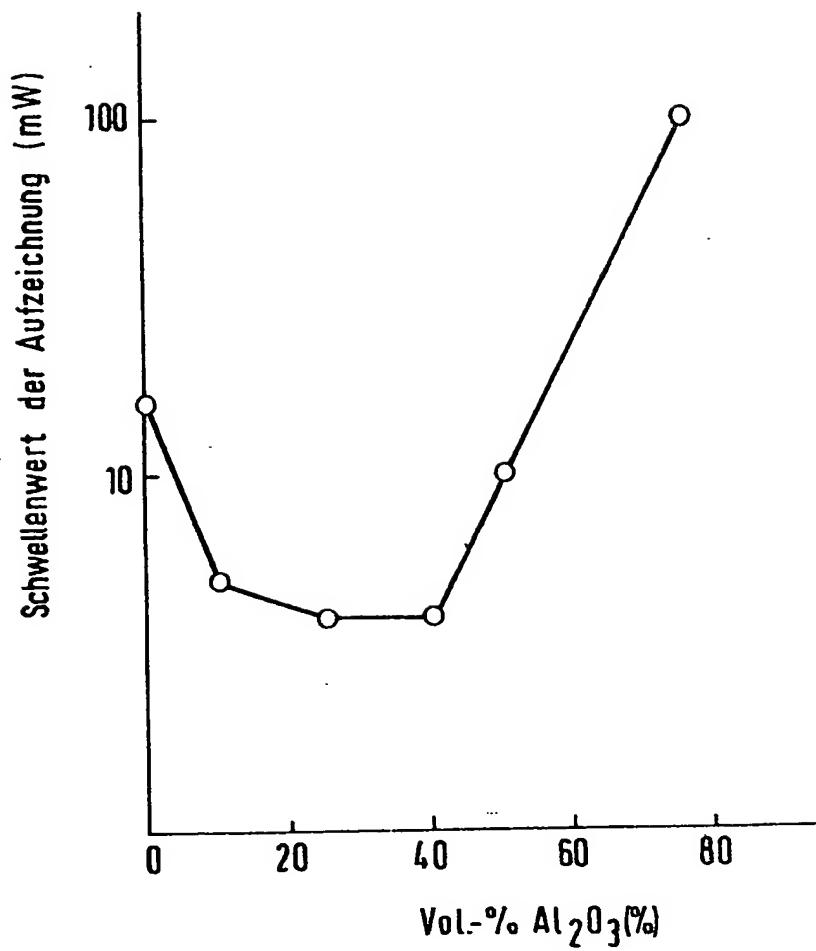
Fig.3



3336445

- 32 -

Fig.4



3336445

-33-

Fig.5

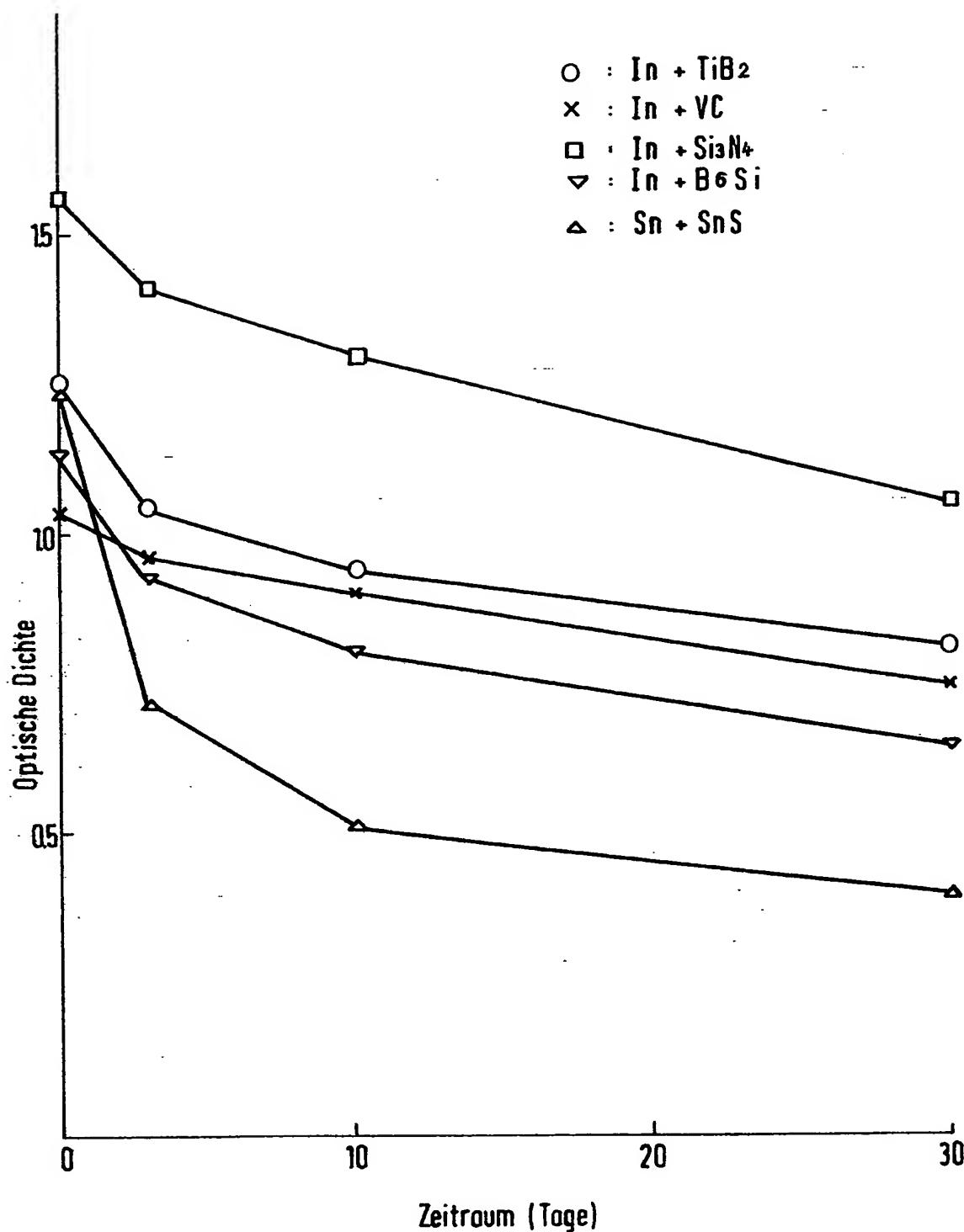


Fig.6

